

고강도 알루미늄 합금 (Al-Cu-Mg)에서 새로운 Cu 석출물의 TEM 관찰

김 황 수*
경성대학교 이과대학 물리학과

A New TEM Observation of the Copper Precipitate in High Strength Al-Cu-Mg Alloy

Hwang Su Kim
Department of Physics, Kyung Sung University, Namku, Busan 608-736
(Received April 15, 2006; Accepted May 28, 2006)

ABSTRACT

In this paper a transmission electron microscope (TEM) observation of fine Cu precipitates distributed randomly in Al-2.5Cu-1.5Mg wt.% alloy is first reported. This new observation happened to occur when an ion milling was performed to remove oxides on the specimen, particularly, aged 100 hours at 150°C. Meanwhile the oxides were identified to be Cu₂O particles. For this work involved with analysis of diffraction rings, the formulation of the electron diffraction rings pattern for powder particles was made. Finally the significance of this unexpected ion milling effect on the alloy was discussed

Key words : Al-Cu-Mg, Diffraction rings, Copper precipitate

서 론

고강도 알루미늄 합금(2000 계열)의 기본 재료 중의 하나인 Al-Cu-Mg은 반 세기 전 발견 이래 지속적인 연구를 통하여 현재 항공기 재료 등 산업 전반에 걸쳐 널리 이용되고 있는 중요 합금이다. 이 합금은 적절한 열처리 과정에서 석출물의 의한 시효경화를 가짐이 잘 알려져 있다. 비교적 최근까지 대체적으로 받아들여지고 있는 이 합금의 시효경화 과정에서 상

(phase) 변화 단계는 아래와 같이 보고되고 있다.

과포화 고용 (supersaturated solid solution) → GPBz
→ S'' (or GPB2z) → S' → S.

이 과정에 의하면, 합금의 열처리 과정 (130~190°C에서 적정기간 aging과 급냉 과정)에 따라 알루미늄내의 첨가 원소들(Cu와 Mg의 수 wt.%내)의 과포화 고용 상태에서부터 전위결함 혹은 공란 결함(dislocation or vacancy defects) 주위로 첨가 원소들이 모여들어 결함 에너지를 흡수하면서 일종의 집단 혹은 준 결정

이 논문은 2006년도 경성대학교 학술지원연구비에 의하여 연구되었음.

* Correspondence should be addressed to Prof. Hwang Su Kim, Department of Physics, Kyung Sung University, 110-1 Daeyon-dong, Namgu, Busan 608-736, Korea. Ph.: (051) 620-4621, FAX: (051) 628-6059, E-mail: jwa@ks.ac.kr

구역의 GPBz (Guinier-Preston-Bagaratsky Zone) 분포로 변환되고, 이 구역으로부터 석출 결정 입자들 S'-phase/GPBz이 성장되고 계속해서 S' → S 입자의 상변화를 갖는 것으로 설명되고 있다. 이 과정에서 합금의 경도가 대체로 두 배 정도 증가한다. 최대 경도를 갖는 시점은 Silcock (1961)에 따르면 GPBz 혹은 S'-상 입자들과 S'-상 입자들이 함께 발견되는 상태이며, 이 상태가 합금내의 전위 결함의 이동을 최대한 막아 주어 합금 경도가 증가하는 주원인으로 지적되고 있다. 이들 석출물 중 결정구조가 비교적 확실히 밝혀진 것은 오직 S-상이며 Al_2CuMg 의 화합물로서 $a_s = 0.400$ nm, $b_s = 0.923$ nm, $c_s = 0.714$ nm, Orthorhombic (Cmcm: No. 63)이다. 이 구조는 Perlitz and Westgren (1943)에 의해 최초로 X-ray 회절실험을 통해 얻어진 모델(PW model)이다. 최근에 다시 이 S-상 구조에 대해 Radmilovic et al. (1999) 및 Kilaas et al. (2001)은 고분해전자현미경 조사 방법 실험에 의한 새로운 수정된 모델(RaVel model)을 제안 하였다. 이 모델은 기본적으로 PW 모델에서 Cu와 Mg에 원자 위치가 뒤바뀌고 격자 상수가 약간 수정된 것이다. 그러나 곧 Wolverton (2001)과 본 저자(Kim & Ringer, 2005; Kim, 2005) 들에 의해 원래의 PW 모델이 더 타당함이 증명되었다. 그리고 S'-상 구조는 S-상과 거의 같고 다만 격자 상수가 약간 다른 것으로(즉 $a'_s = 0.405$ nm, $b'_s = 0.925$ nm, $c'_s = 0.718$ nm) 보고되고 있다. 최근에는 이러한 분류는 큰 의미가 없어 같은 상으로 분류하기도 한다(Ringer et al., 1997).

그러나 초기 단계의 시효과정에서 형성되는 것으로 믿어지고 있는 GPBz 및 S''-상의 석출물의 결정학적 구조에 대해서는 과거 50 년대부터 최근까지 11개 이상의 모델들이 제안되어 있는 상태이다(요약에 대해: Wang et al., 2004). 더욱이 최근의 Ringer et al. (1997, 1998)의 Al-2.5Cu-1.5Mg (wt.%) 합금 연구에서 그들은 150°C 일정 온도의 시효경화 중 초기 단계(5분 이내의 aging) 시료에 대해 GPBz 형성보다는 Cu/Mg의 집단 분포(clustering)를 이루고 이 분포가 합금의 최대 경도의 70%까지 기여한다고 결론짓고 있다. 그리고 중기단계(100시간 aging)에서 GPBz가 형성되고 최종단계(500시간 aging)에서 S-상도 함께 형성되지만 GPBz 밀도증가가 주로 합금 경화에 기여한다고

보았다. 즉 시효경화에 단계를 아래와 같이 요약했다.

과포화 고용 → Solute Clustering → GPBz → S.

그러나 곧 바로 이에 대한 비판도 이어졌다(Zahra et al., 1998; Charai et al., 2000). 다른 한편 Silcock (1961), Alekseev et al. (1979, 1993)들은 X-ray 회절에 의한 실험에서 GPBz/S''-상의 X-ray 회절패턴 특징들과 이를 바탕으로 GPBz 혹은 S''-상의 결정 모델을 제안하고 있다. 그러나 이 패턴과 Ringer et al. (1997, 1998)의 전자현미경 조사의 논문에서 GPBz에 의한 회절패턴으로 설명한 것과는 분명히 다른 사실이 주목 되어야 한다. 이와 관련된 문제로서, 본 저자가 본 현재까지의 발표된 논문들에서 나타난 이 합금의 전자 회절패턴에는 이 X-ray 회절패턴 특징들이 나타나 있지 않은 점이다. 본 실험의 전자현미경 조사에서도 이 GPBz/S''-상의 X-ray 회절패턴 특징들은 관찰되지 않았다. 이 점은 앞으로 연구에서 그 이유가 밝혀져야 할 문제로 보인다. 이와 같이 이 Al-Cu-Mg 합금의 초기 시효경화 과정에서 석출물의 규명이 현재까지 잘 이루어지지 않은 상태이다.

본 실험의 목적은 현재 불확실하게 이해되고 있는 이 합금의 초기 석출물의 보다 확실한 규명에 진전을 가져오기 위한 것이다. 이러한 목적 하에 실험과정에서 이 Al-Cu-Mg 합금의 새로운 Cu 석출물과 이에 의한 회절 환 패턴이 관찰되었다. 이 논문에서는 이 새로운 석출물 발견 과정과 그 결과 및 의미를 논의하고자 한다.

재료 및 방법

1. 분말결정에 대한 전자회절이론

이 실험에서 관측한 전자빔 회절 환(rings)의 패턴을 분석 하기 위하여 대응되는 이론적 패턴의 시뮬레이션을 수행 할 필요가 있다. 이에 적합한 이론식은, 이미 보고된 X-ray 회절의 Debye 산란 방정식으로 알려진 관계식(Azàroff, 1968)을 이용하면 충분함이 판명되었다. 이 관계식의 유도과정을 정리하면 다음과 같다. 일반적인 원자들 밀집상태, 즉 기체, 액체 고체 결정상태에 대한 운동학적 회절에 의한 회절 강도 $I(\mathbf{H})$

는 공통적으로 아래의 식에서 출발한다.

$$I(\mathbf{H}') = \left| \sum_n f_n \exp(2\pi i \mathbf{H}' \cdot \mathbf{r}_n) \right|^2 \\ = \sum_n \sum_m f_n f_m \exp(2\pi i \mathbf{H}' \cdot \mathbf{r}_{nm}) \quad (1)$$

여기서 f_n 은 한 원점에서 위치 \mathbf{r}_n 에 있는 n 번째 원자에 대한 산란진폭, \mathbf{r}_{nm} 은 n 과 m 번째 원자간 거리 벡터, $n, m=1..N$, N 은 전체 원자들의 총 수, $\mathbf{H}'=\mathbf{k}-\mathbf{k}_0$, \mathbf{k}_0 는 입사 전자 빔의 전파 벡터, \mathbf{k} 는 원자들에 의해 탄성 산란된 전파벡터이다.

분말 입자는 주어진 \mathbf{H}' 벡터 방향과 \mathbf{r}_{nm} 과는 완전 무질서한 방위각을 가짐이 예상됨으로 이 모든 방위각에 대한 적분 평균을 취하면 다음의 Debye 산란 방정식이 얻어진다.

$$\langle I(\mathbf{H}') \rangle = \sum_n \sum_m f_n f_m \sin(2\pi |\mathbf{H}'| r_{nm}) / 2\pi |\mathbf{H}'| r_{nm} \quad (2)$$

이 식에 의해 연속적인 변수 $|\mathbf{H}'|$ 에 대한 $\langle I(\mathbf{H}') \rangle$ 의 그래프를 그리면 회절 환 패턴의 시뮬레이션을 얻게 된다. 만약 분말 입자가 충분히 큰 경우(2)식은 다음 식의 근사적 접근을 기대할 수 있다.

$$\langle I(\mathbf{H}) \rangle = c_j |F(\text{hkl})|^2 / 4\pi |\mathbf{H}|^2 \\ = (c/4\pi) |F(\text{hkl})|^2 d^2 \quad (3)$$

이 식에서 c 는 공통의 비례상수, $F(\text{hkl})$ 는 주어진 결정의 구조인자 (structure factor), \mathbf{H} 는 정수의 지수 (hkl)를 갖는 역 격자 벡터이며 $1/d$ 의 크기를 갖는다. d 는 격자 평면간의 거리 값을 나타낸다. j 는 결정 대칭성을 갖는 \mathbf{H} 에 따른 다중도 값을 나타낸다. (3)식에서 항 $1/4\pi |\mathbf{H}|^2$ 은 다음과 같은 이유에 의한다. 분말시료는 무수히 많은 작은 결정입자가 서로 무질서한 방향을 가지고 분포되어 있는 것이므로 대응되는 역 격자 공간에서는 \mathbf{H} 는 크기 $1/d$ 를 갖는 구 표면 위에 (면적: $4\pi |\mathbf{H}|^2$) 같은 확률을 가지고 분포하게 된다. 이중 일정 면소에 해당되는 부분만 Bragg 반사각에 들어오게 되고(3)의 $\langle I(\mathbf{H}) \rangle$ 에 기여하게 된다. 이 비율은 근사적으로 $1/4\pi |\mathbf{H}|^2$ 에 비례하고 이것이 (3)식에 삽입되었다.

다음으로 잘 알려진 X-ray 회절 환의 강도의 아래

식(Azàroff, 1968)과 (3)식을 비교 검토해 보자.

$$\langle I(\mathbf{H}) \rangle = c_j^2 |F(\text{hkl})|^2 L_p, \\ L_p = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin 2\theta \sin \theta) \quad (4)$$

여기서 L_p (Lorentz Polarization factor)는 실험 장치, 방법 및 X-ray 빔의 물리적특성에 의한 인자이다. 따라서 장치와 빔의 특성이 다른 전자현미경 실험에 의한 회절 환 패턴 강도 식에 대해서는 이 인자가 곧바로 적용되지 않는다. 그럼에도 불구하고 (4)식은 결과적으로 상수 항을 제외하고 (3)식과 같아지는 점이 흥미롭다. 즉, 전자현미경에 의한 전자회절 실험에서는 보통 Bragg 반사각이 적다. 따라서 $L_p \approx 1/\theta^2$ 의 근사식이 유도 되고 Bragg 반사법칙은 $\theta \approx \lambda/2d$ (λ 는 X-ray 빔 파장)이 되므로, $L_p \approx 4d^2/\lambda^2$ 로 나타낼 수 있다. 이식을 (4)식에 대입하면 상수 항을 제외하고 (3)식과 같아진다. 그러나 전자 빔에 의한 원자의 산란진폭 f_n 이 X-ray에 의한 것과 다르기 때문에 (3)식과 (4)식에 $\langle I(\mathbf{H}) \rangle$ 는 분포 모양은 같지 않다. 경우에 따라서는 큰 차이가 있을 수 있음을 항상 유의하여야 한다.

(3)식에 의한 그래프는 $|\mathbf{H}|$ 가 정수의 지수를 가진 역 격자 벡터임으로 일종의 막대 그래프 형태로만 가능하고 분말 시료의 각각 입자의 크기가 수 nm 이상으로 충분히 큰 결정 입자이어야 한다. 반면 (2)식을 사용함에 있어 이러한 제한은 없지만 입자의 크기가 증가하면 컴퓨터 계산 시간이 기하 급수적으로 증가하여 시뮬레이션에 실질적 어려움이 따른다.

2. 실험관측

이 실험에 이용된 시료들은 Al-1.1Cu-1.7Mg at. % / Al-2.5Cu-1.5Mg wt. %*의 합금이다. 이 시료들은 525°C에서 1시간 동안 용해 열처리 후 냉각수에 급냉시킨 다음 150°C에서 500시간 이상 시효경화 과정의 단계 별 시료들이며, 투과 전자현미경 (TEM) 관찰에 적합하도록 준비된 것이다 (Ringer et al. (1997) 참조). 이 중 이 실험에서 중점적으로 관찰된 시료들은 150°C에서 각각 100시간('B-시료') 및 500시간('C-시료') 시효 열처리 된 것들이다. 이 C-시료는 최대경도를 갖

*이 시료는 Australian Key Centre for Microscopy & Microanalysis, The University of Sydney, NSW 2006, Australia의 Professor Simon P. Ringer로 부터 제공된 것임.

는 구조를 갖고 있다. 실험에 이용된 투과 전자현미경은 J2010 TEM (200 kv)⁺이다. 일차적인 예비관찰로 여러 방위의 많은 회절패턴, 투과빔 상(Bright Field (BF) images)과 회절빔 상(Dark Field (DF) images) 들을 분석한 결과 지금까지 보고된 이 합금의 석출 물에 의한 특징 상 및 회절 패턴들을 확인하였다. 그러나 동시에 시료 표면 산화물에 의한 것으로 보이는 회절 환 패턴들이 특히 B-시료의 가장자리의 여러 부위에서 관찰되었다. 이 산화물들을 제거하기 위한 목적으로 시료를 *ion milling* 한 후에 곧 바로 현미경 관찰하였다. 예상과는 달리 보다 새로운 회절 환 패턴들이 시료 전체에서 관측되었다. 이와 같은 결과는 지금까지 보고된 바가 없는 새로운 관찰이다. 따라서 이들 회절 환 패턴들에 대한 철저한 분석이 필요하고 그 결과가 아래 나타나 있다.

결 과

1. 산화물에 의한 회절 환 패턴

일반적으로 알루미늄은 공기 중에 얇은 산화 막을 형성하고 이것이 공기와의 접촉을 차단하여 부식을

막아주는 효과가 있음은 잘 알려진 사실이다. 일반적인 전자회절 실험에서 볼 때 이 산화 막의 두께는 매우 얇고 비정질적이어서 회절 패턴에서 나타나는 효과는 무시 할 정도이다. 이와는 별도로 알루미늄 합금에서 비정질적이 아닌 분말 결정 입자들에 의한 뚜렷한 회절 환 패턴 관측이 보고된 예가 있다. Phillips (1975)는 Al-3.0 wt. % Cu 합금에서 관측된 전자회절 환 패턴을 α -Al₂O₃ 분말 입자들에 의한 것으로 설명하고 있고, Shih et al. (1996)들은 Al-2.62Cu-1.35Mg (wt. %)합금 연구에서 관찰된 전자회절 환 패턴을 흥미롭게도 GPB2z에 의한 것으로 설명했다.

본 실험에서도 사용된 시료 중 특히 약 100시간의 aging을 가진 B-시료 표면에 산화물에 의한 회절 환 패턴들이 비교적 많이 관찰되었다. 이 예로서, Fig. 1a의 투과빔상(BF image)은 시료 가장자리 부근에 두터운 산화물 입자들의 분포상을 보여주고 있고 이에 의한 회절 환 패턴이 Fig. 1b에 나타나 있다. 이 패턴의 d-값과 목록으로 평가된 회절강도가 Table 1에 주어져 있다.

이 d-값들의 데이터 분석 결과 이 산화물은 격자 상수 약 0.42 nm의 입방 정계 (cubic) 임이 밝혀졌다. 이와 부합되는 산화 화합물 결정으로서 Cu₂O (a=0.427

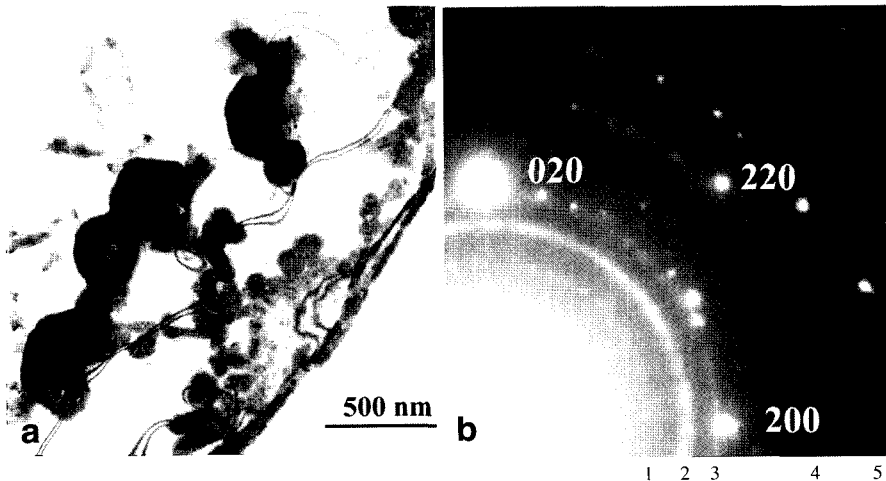


Fig. 1. (a) BF image of the Cu₂O oxides on the B-specimen, (b) Diffraction rings from the oxide particles and [001] zone axis diffraction spots of Al matrix. For the index of diffraction rings, 1 to 5 in the b, see Table 1.

⁺부경국립대학교 공동실험실습관 보유 장비임.

Table 1. The measured d-values and the eye-view estimated intensity (I_{ob}) of diffraction rings from oxide particles observed in the B specimen, compared with those calculated from Cu_2O powder and MgO powder

Ring No.	Measured d (nm)	I_{ob}	Cu_2O crystal			MgO		
			d (nm)	I/I_0	hkl	d (nm)	I/I_0	hkl
1	0.287	v.w.	0.301	13(9)	110			
2	0.244	s	0.246	100(100)	111	0.243	5(4)	111
3	0.207	m	0.213	28(37)	200	0.210	100(100)	200
-	-	-	0.174	4(1)	112			
4	0.148	m	0.150	37(27)	220	0.149	46(39)	220
-	-	-	0.135	1(1)	130			
5	0.128	w	0.129	26(17)	113	0.129	0.2(5)	113

The s, m, w and v.w. in the I_{ob} mean strong, medium, weak and very weak in intensity, respectively. The I/I_0 values are calculated with the (3) in text and standardized to the maximum to be 100. And the values in parenthesis are cited from the 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction data (X-ray work) for a comparison.

nm, Pn3m: No. 224)와 MgO ($a=0.421$ nm, Fm3m: No.225) (Pearson, 1964)들이 있다. 이 결정들에 대한 계산된 d-값, 역 격자 지수 (hkl), 회절강도 값들이 Table 1에 실려있다. 회절강도(I/I_0) 계산은 식 (3)을 사용했고 최대 값을 100으로 표준화한 수치이다. 괄호 안의 값들은 JCPDS X-ray 회절 데이터로부터 비교 참조 하기 위하여 인용된 값들이다. 이들을 관측된 값들과 비교 할 때 산화물은 Cu_2O 임을 곧 알 수 있다. 우선 MgO 는 면심 입방 구조이어서 관측된 {110}-회절 환에 대응되는 것이 존재하지 않는다. 더욱이 관측된 최대 회절강도는 {111}인 반면, MgO 는 {200}-회절강도가 최대이다. 그러나 Cu_2O 에 대해서는 이러한 불일치가 없다. 이 결과는 고강도 Al-Cu-Mg의 합금에서 부식을 일으키는 것은 Cu라는 사실과 잘 일치한다

3. Cu 분말 석출입자들에 의한 회절 환 패턴

시료 표면에 위와 같은 산화물들을 제거 할 목적으로 Ar^+ ion milling (5 kv, 10° 입사)을 통해 1시간 반 정도 시료 표면을 깎은 후 곧 바로 현미경 관찰을 하였다. 회절 환들이 없어 질것이라는 기대와는 달리 놀랍게도 더 선명한 회절 환 패턴이 B-시료에서 관찰되었다 (Fig. 2c). 반면 기존 석출물에 의한 회절 점들은 오히려 줄어들었다. Fig. 2a는 투과빔 상(BF image)이고 Fig. 2b는 2c의 1번 회절 환의 한 부분을 O.A. (objective aperture)로 선택해 얻은 회절빔 상 (DF image)이다. 이 2b 그림에는 직경 5 nm 이하에 분말 입

자들의 분포를 보이고 있다. 그러나 이것은 회절 환의 일부 선택에 의한 것이므로 실제로는 이보다 10배 이상 정도의 입자 밀도 분포를 가질 것이 예상된다. 이 회절 패턴의 d-값들의 분석 결과 이 분말 결정은 Cu ($a=0.3165$ nm f.c.c)의 d-값들과 잘 일치하였다 (Table 2).

회절 강도 분포에 대해서는 (2)식에 의한 시뮬레이션 회절 환 패턴과 관측된 패턴 (Fig. 2c)과 비교 분석을 하였다. 이 두 패턴이 최적으로 일치하는 Cu 입자 크기는 $7a \times 7a \times 7a$ (약 2.5 nm 크기)이었다. 이 크기는 Fig. 2b에서 측정된 입자들 크기에 평균 값에 해당된다고 볼 수 있다. 이 시뮬레이션 패턴이 Fig. 2d에 보여 주고 있다. 보다 정확을 기하기 위하여 회절 강도 분포의 정량적 분석 비교를 시도 하였다. 우선 Fig. 2c의 원 필름의 스캐너에 의한 스캔 상에 대해 상-처리 소프트웨어 (Scion Image, scion Corporation, 1998)를 이용, 상의 불필요한 바탕 강도를 제거한 다음 '선-스캔' 도구를 사용하여 회절환의 디지털 데이터와 함께 중앙을 가로지른 일차원 그래프를 얻었다. 이러한 그래프를 각기 각도를 달리하여 여러 번 측정한 다음 각 Bragg 회절 점에 최고치의 평균과 편차를 구하였다. 이 회절 강도를 최대치 100으로 표준화 한 데이터가 Table 2에 실려 있다. 이 데이터는 식 (3)을 이용한 Cu의 회절 강도의 이론 값과 상당히 잘 일치함을 볼 수 있다. 회절 강도의 연속적인 분포의 일차원 그래프에 대한 비교는 Fig. 3에 보여주고 있다.

Fig. 3a의 실험곡선은 '선-스캔'한 디지털 데이터를

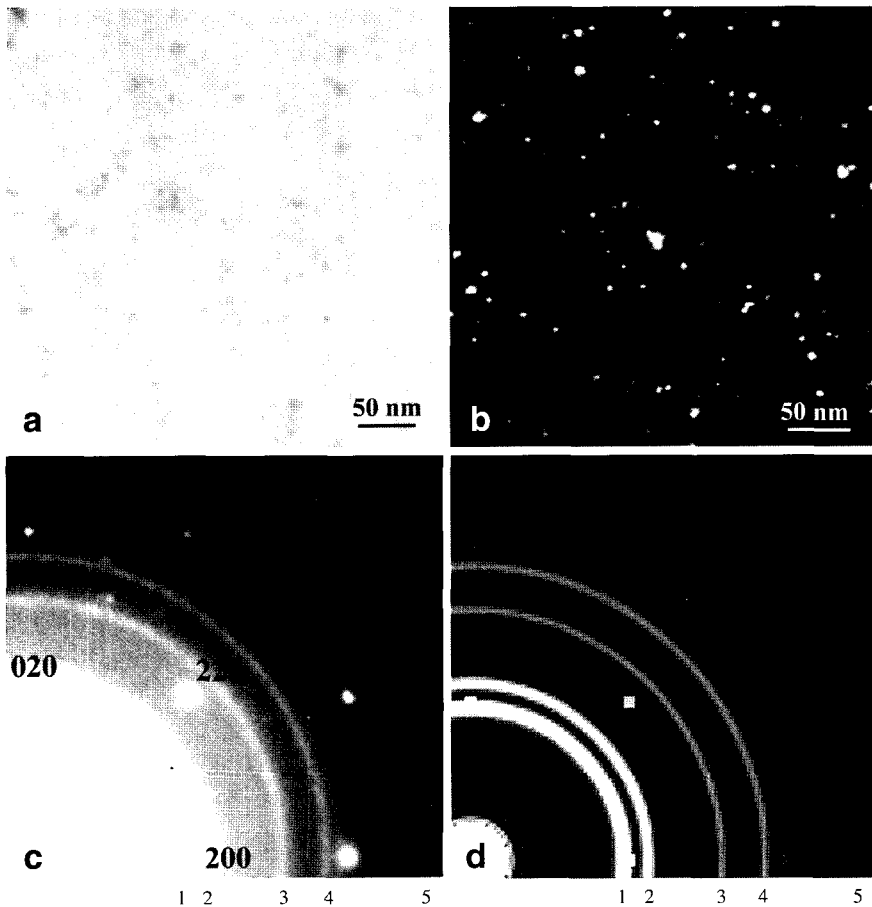


Fig. 2. (a) BF image of the Cu precipitate in the B-specimen after an ion milling, (b) DF image from a part of the first diffraction rings selected by the objective aperture, (c) Diffraction rings from the Cu particles and [001] zone axis diffraction spots of Al matrix, (d) Simulated diffraction rings with the diffraction spots of Al, corresponding to the b figure. For the index of diffraction rings, 1 to 5 in the c and the d, see Table 2.

Table 2. The measured d-values and the intensity of observed diffraction rings from the B specimen compared with those calculated from Cu powder.

Ring No.	Measured d (nm)	Intensity	Cu crystal (a=0.3615 nm)		
			I/I ₀	d (nm)	hkl
1	0.208	100	100 (100 ⁺)	0.208	111
2	0.179	41 ± 10	45 (53)	0.180	200
3	0.128	28 ± 6	23 (33)	0.128	220
4	0.107	24 ± 2	22 (33)	0.109	113
-	-	-	6 (9)	0.104	222
-	-	-	2 (3)	0.090	400
5	0.081	11 ± 2	6 (0.083	133

*© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction data (X-ray work).

원점 (000)을 기준으로 대칭되는 좌우를 평균한 데이터로 그린 곡선이다. Fig. 3b는 $7a \times 7a \times 7a$ 의 입자 크기에 대해 식 (2)를 이용한 이론적 곡선이다. 강도의 스케일은 최대치를 100으로 표준화한 것이다. 2번 회절 환 강도에서 실험과 이론 곡선 사이에 약간 정도의 차이를 보일 뿐 나머지 회절 환의 강도는 서로 잘 일치함을 볼 수 있다. 결론적으로 관측된 회절 환 패턴은 Cu 분말 입자들에 의한 것임이 명백하다.

Fig. 4는 C-시료에 대한 *ion milling* 후의 회절 패턴이다. 다소 퍼져있는 한 개의 회절 환이(화살 표시) 나타나 있는데 이 환의 d-값은 가장 강한 {111}의 회절

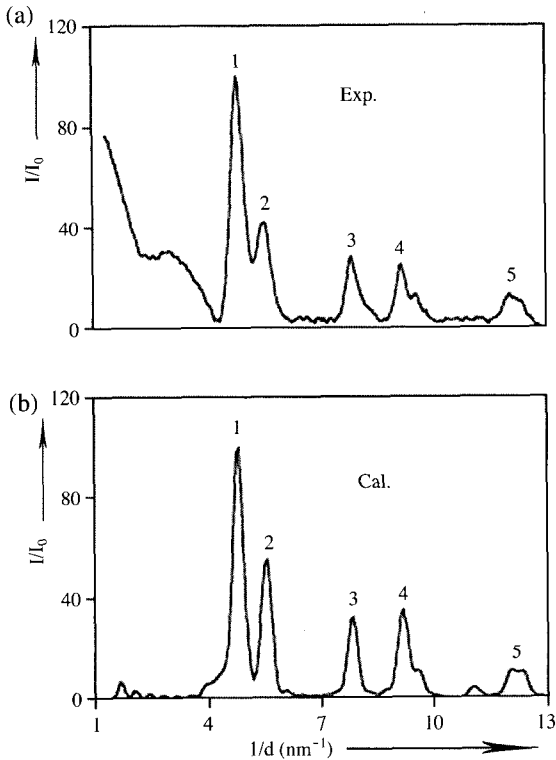


Fig. 3. (a) Line scanned profiles of Fig. 2c for the intensity of Cu diffraction rings. (b) Corresponding calculated intensity profile of Cu particles using (2) in text. Also see text for the detail process of these plots. For the index of diffraction intensity peaks, 1 to 5, see Table 2.

환의 d-값과 일치한다. 즉 Cu분말 입자들이 역시 C-시료에서도 ion milling에 의해 생성됨을 의미한다. 그러나 그 밀도는 B-시료에 비해 현저히 적고 이 시료에 특징인 S-상 석출물의 밀도 감소 변화는 볼 수가 없었다. 이 S-상의 회절 점도 Fig. 4에 나타나 있다.

위와 같은 결과는 과거 문헌에서 보고된 회절 환 패턴 설명에 대한 타당성 조사의 필요성을 느꼈다. 우선 Phillips (1975)의 Al-Cu 합금에 대한 TEM 조사에서 관측된 회절 환 패턴과 α -Al₂O₃ 분말 입자들에 의한 패턴과 비교한 'Table 1'이 Table 3에 그대로 실려 있다(전자 산란에 대한 회절 강도는 저자에 의해 본문에 식 (3)을 이용 계산하여 삽입한 것이다).

그러나 이 비교에서 의문점은 α -Al₂O₃의 상당히 강한 회절 환들(d=0.348 nm, 0.255 nm 및 0.160 nm)이

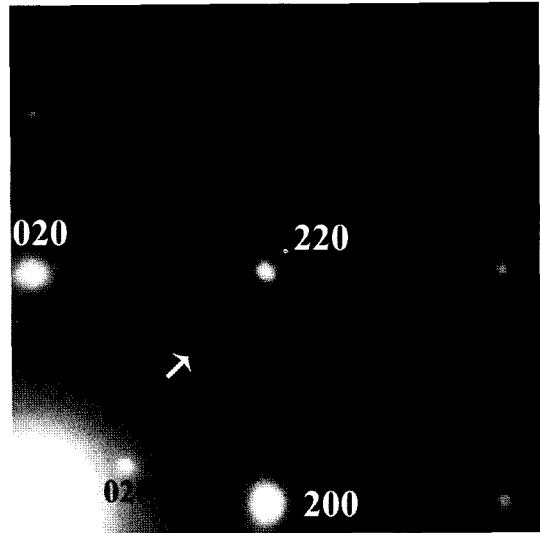


Fig. 4. The diffraction pattern for the C-specimen after an ion milling shows a diffraction ring (arrowed), and [001] zone axis diffraction spots of Al matrix, the S-phase diffraction spots, 020 and 040.

Table 3. Measured d-values for diffraction rings from Al-Cu alloy compared with ASTM listed values (I/I₀) for α -Al₂O₃ by Phillips (1975). The I/I₀⁺ values for electron scattering are calculated with the (3) in text by the author

Measured d (nm)	α Al ₂ O ₃ crystal			hkl
	d (nm)	I/I ₀ (ASTM)	I/I ₀ ⁺ (Electron)	
-	0.348	75	69	012
-	0.255	90	100	104
0.236	0.238	40	17	110
0.207	0.209	100	52	113
0.180	0.174	45	34	024
-	0.160	80	30	116
-	0.140	-	17	214
-	0.138	-	20	300
0.128	0.128	3	-	208
-	0.124	15	6	1.0.10
0.109	0.104	13	3	226

관측이 안된 점이다. 논문저자는 가장 강도가 높은 회절 환의 d-값(0.207 nm)이 α -Al₂O₃의 최대 회절 강도의 d-값과 일치함을 강조했지만 이 데이터는 X-ray 회절에 의한 것(ASTM)이고, 전자 빔 산란에 대한 회절

강도는 3번째로 높은 것에 지나지 않는다. 오히려 이 측정된 d-값은 0.236 nm를 제외하고 Table 2의 Cu의 d-값과 매우 잘 일치한다. 물론 회절 강도도 잘 일치한다. d=0.236 nm의 회절 환은 Cu에 대해서는 존재하지 않지만 본 저자가 확인한 이 복사된 논문 사진에는 이 환이 나타나 있지 않다. 이는 원 사진에서도 적어도 강도가 매우 약한 불 확실한 것으로 의심해 볼 수 있다. 즉 관측된 회절 환을 일으키는 분말 입자는 α -Al₂O₃이라기 보다는 Cu일 가능성이 훨씬 높다고 본다. 다음으로 Shih et al. (1996)의 Al-Cu-Mg합금 연구에서 3개의 부분적 그러나 분명한 회절 환 관측을 보고하고 이것이 GPB2z에 의한 것으로 해석했다. 그러나 그들 논문 사진에 나타난 알루미늄의 회절 점의 d-값을 기준으로 측정했을 때, 이 3개의 회절 환의 d-값들은 대체로 0.251 nm, 0.206 nm 및 0.143 nm가 된다. 그리고 이 값들은 Cu₂O의 차례로 강한 강도를 가진 {111}, {200} 및 {220}의 각각의 d-값들과 5% 이내의 오차범위에서 일치 한다. 따라서 이들 관측된 회절 환은 GPB2z이라기 보다는 Cu₂O 산화물일 가능성이 충분하다고 본다.

고찰 및 결론

이 실험에서 주목해야 할 중요한 결과는 시료에 대한 *ion milling*이 시료 상태를 현저히 변화시키는 점이다. 이 합금은 열에 민감하게 변화하는데 이 *ion milling*과정이 시료의 열적 aging 효과를 주는 것으로 추정 된다. 과거 Phillips (1975)의 Al-Cu 합금 연구에서도 *ion milling* 후에 석출물에 상 변화를 관찰한 바가 있다. 본 실험에 경우, 초기 aging 단계에서 생성된 석출물이 *ion milling*에서 발생한 열에 의해 분해되면서 Cu 분말 입자가 형성되는 것으로 추측할 수 있다. 그리고 C-시료에 경우 이 열에 의해 S-상 입자가 분해 되기 보다는 역시 남아있는 초기 aging 단계의 석출물의 분해에 의한 것일 가능성이 크다. 결론적으로 이 새로운 관찰결과는 합금의 시효경화의 초기 과정에서 Cu 석출물에 생성 단계가 존재 할 수 있음을 암시한다. 그리고 이것은 이 합금에 시효경화에 대해 새로운 관점을 제시한다고 사료된다.

끝으로 흔히 이 합금의 석출물의 격자 혹은 원자 구조를 보기위해 고 분해 전자현미경 (HREM) 관찰 실험을 한다. 이를 위해 일반적으로 시료를 7 nm 내외로 얇게 하여야 하는데 보통 *ion-milling* 방법이 적용된다. 이 경우 실험 결과에 대한 해석과 설명에 있어서 매우 신중하여야 함을 이 실험 결과는 일깨워 준다.

참 고 문 헌

- Alekseev AA, Anan'ev VN, Ber LB, Kaputkin EYA: The Structure of Strengthening Precipitates Forming in High-Temperature Aging of Al-Cu-Mg Alloys. Phys. Met. Metall. 75 : 279-285, 1993.
- Alekseev AA, Ber LB, Klimovich LG, Korobov OS: On the Structure of the Zones in Alloy Al-Cu-Mg. Phys. Met. Metall. 46 : 80-87, 1979.
- Azàroff LV: *Elements of X-ray Crystallography*. McGraw-Hill Inc., New York 1968.
- Charai A, Walther T, Alfonso C, Zahra AM, Zahra CY: Coexistence of Clusters, GPB Zones, S'', S'- and S-Phases in an Al-0.9% Cu-1.4% Mg Alloy. Acta Mater. 48 : 2751-2764, 2000.
- Kilaas R, Radmilovic V: Structure Determination and Structure Refinement of Al₂CuMg Precipitates by Quantitative High-Resolution Electron Microscopy. Ultramicroscopy 88 : 63-72, 2001.
- Kim HS: A Study of the Crystal Structure of the Fine S-Phase Precipitate in Al-Cu-Mg Alloy by Electron Diffraction Experiments. Korean J. Electron Microscopy 35 : 187-195, 2005 (Korean).
- Kim HS, Ringer SP: On the Crystal Structure of the S-Phase Precipitate in Al-Cu-Mg Alloy. Microsc. Microanal. 11 (Supple 2) : 1688-1689, 2005.
- Pearson WB: *Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metals*. Oxford: Peramon press, 1964.
- Perlitz H, Westgren A: The Crystal Structure of Al₂CuMg. Arkiv. Kemi. Mineral. Geol.: B16, No.13, 1-5, 1943.
- Phillips VA: High Resolution Electron Microscope Observations on Precipitation in Al-3.0% Cu Alloy. Acta Metall., 23 : 751-767, 1975.
- Radmilovic V, Kilaas R, Dahmen U, Shiflet GJ: Structure and Morphology of S-Phase Precipitates in Aluminum. Acta

- Mater. 47 : 3987-3997, 1999.
- Ringer SP, Caraher SK, Polmear IJ: Response to Comments on Cluster Hardening in an Aged Al-Cu-Mg Alloy. Scripta Mater. 39 : 1559-1567, 1998.
- Ringer SP, Sakurai T, Polmear IJ: Origins of Hardening in Aged Al-Cu-Mg-(Ag) Alloys. Acta Mater. 45 : 3731-3744, 1997.
- Shih HC, Ho NJ, Huang JC: Precipitation Behaviors in Al-Cu-Mg and 2024 Aluminum Alloys. Metall. Mat. Tran. A, 27A : 2479-2494, 1996.
- Silcock JM: The Structural Aging Characteristics of Al-Cu-Mg Alloys with Copper : Magnesium Weight Ratios of 7 : 1 and 2.2 : 1. J. Inst. Met. 89 : 203-210, 1960-1961.
- Wang SC, Starink MJ: The assessment of GPB2/S'' structures in Al-Cu-Mg alloys. Mater. Sci. Eng. A 386 : 156-163, (2004).
- Wolverton C: Crystal Structure and Stability of Complex Precipitate Phases in Al-Cu-Mg-(Si) and Al-Zn-Mg Alloys. Acta Mater. 49 : 3129-42, 2001.

- Zahra AM, Zahra CY, Alfonso C, Charai A: Comments on "Cluster Hardening in an Aged Al-Cu-Mg Alloy". Scripta Mater. 39 : 1553-58, 1998.

< 국문 초록 >

이 논문에서 Al-2.5Cu-1.5Mg wt.% 합금에서 미세한 Cu 석출물에 대한 투과전자현미경 관찰이 보고 되었다. 이 새로운 관찰은 시료에 오염된 산화물을 제거하기 위해 *ion milling*을 하고 곧바로 시료 관찰을 했을 때 우연히 이루어 졌다. 특히 이 Cu 석출물은 150°C에서 100시간 aging한 시료에서 분명하게 관찰되었다. 그리고 *ion milling* 전 시료표면에서 분명히 관측되는 산화물은 Cu₂O 입이 확실히 밝혀졌다. 이러한 분석과정은 회절 환 패턴의 정밀 분석을 요구 함으로 이에 대한 시뮬레이션에 필요한 이론적 공식도 만들었다. 마지막으로 이 합금에 대한 예기치 않은 *ion milling* 효과와 그 중요성이 논의되었다.